



## آمایش سطحی نانوسیلیکا با ماده پیونددهنده اپوکسی سیلان به منظور بهبود خواص آن در بستر پلی یورتان

مهران رستمی<sup>۱\*</sup>، محسن محسنی<sup>۲</sup>، زهرا رنجبر<sup>۳</sup>

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانو فناوری رنگ و پوشش، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- استادیار، گروه روکش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۳/۲۰

### چکیده

در این تحقیق نانو سیلیکا تحت شرایط مختلف pH با گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان آمایش شد. به منظور بررسی میزان اصلاح سطحی، یک سری آزمون‌ها بر روی ذرات و بر روی پوشش شفاف پلی یورتان حاوی نانو ذرات انجام شد. جهت بررسی مشخصات ذرات آزمون‌های pH نانو ذره، چگالی، طیف‌سنجی زیر قرمز، آنالیز عنصری و پتانسیل زتا انجام شد. همچنین جهت بررسی شیمی سطحی ذرات آمایش شده، آزمون کدورت‌سنجی در حلال‌هایی با عامل حلالیت متفاوت انجام گرفت. نتایج نشان داد میزان حضور لایه اپوکسی سیلان در سطح وابسته به تنظیم pH در طی فرآیند آمایش می‌باشد. بیشترین میزان واکنش در شرایط نزدیک به نقطه ایزوالکتریک اپوکسی سیلان (۴٫۷) و بالای نقطه ایزوالکتریک سیلیکا (pH بین ۵-۶) مشاهده گردید. حضور سیلان در سطح منجر به کاهش نسبی چگالی ذرات و افزایش نقطه ایزوالکتریک ذرات آمایش شده گردید. نمونه با درصد میزان سیلان بیشتر در سطح، قابلیت پراکنش بهتری در حلال‌های با پیوند هیدروژنی ( $\delta_H$ ) بالاتر و قطبیت ( $\delta_P$ ) کمتر نشان داد. این پدیده به دلیل افزایش آبگریزی ذرات اصلاح شده و کاهش قطبیت آنها می‌باشد. جهت کمی کردن برهم‌کنش سطح ذره با بستر رزینی آزمون‌های استحکام کششی، آزمون دینامیکی مکانیکی حرارتی  $DMTA$  (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) و سختی دندانهای به روش Buchholz در یک رزین یورتانی بررسی گردید. نتایج حاکی از افزایش برهم‌کنش فیزیکی و شیمیایی بین ذرات آمایش شده و رزین بوده که نتیجه آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی این نانو پوشش‌ها در مقایسه با پوشش‌های حاوی نانو سیلیکای آمایش نشده است.

واژه‌های کلیدی: نانو سیلیکا، آمایش سطحی، اپوکسی سیلان، زتا پتانسیل، سختی دندانهای.

## Surface Treatment of Nano Silica with Epoxy Silane Coupling Agent for Improving its Properties in Polyurethane Matrix

M. Rostami<sup>\*1</sup>, M. Mohseni<sup>2</sup>, Z. Ranjbar<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box.15875- 4413, Tehran, Iran

<sup>3</sup>Department of Surface Coatings and corrosion. Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran-Iran

Received: 09-04-2014

Accepted: 19-10-2014

Available online: 10-06-2015

### Abstract

In this work, nano silica was modified by Glycidoxy propyl trimethoxy silane at different pH conditions. In order to study the surface treated particles, some testes on particles and poly urethane clear coat containing nano particles were performed. To characterize the particles some tests such as pH, density, FT-IR, elemental analysis and zeta potential were performed. Also in order to study surface chemistry of treated particles, Turbidity of particle in two solvents with different solubility parameters was implemented. The results show that the pH of treating bath, highly affects on amount of grafting. Maximum grafting content was obtained at isoelectric point of silane (4.7) and above isoelectric point of silica (5-6). Grafting silane on silica Surface causes the density of particles decrease and the isoelectric point increases. Sample with higher grafting has better dispersion stability in solvents with higher hydrogen bonding parameter ( $\delta_H$ ) and lower polar parameter ( $\delta_P$ ). This phenoma is because of increasing hydrophobisty of treated particles and decrease of polarity. In order to quantify interaction of particles with poly urethane matrix, Tensile strength, DMTA and Buchhol Hardness, were performed. The results were representative chemical and physical interaction between treated particles and poly urethane matrix which is increase considerably mechanical properties of nano composite. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 21-33©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nano silica, Surface treatment, Epoxy silane, Zeta potential, Indentation hardness, DMTA.

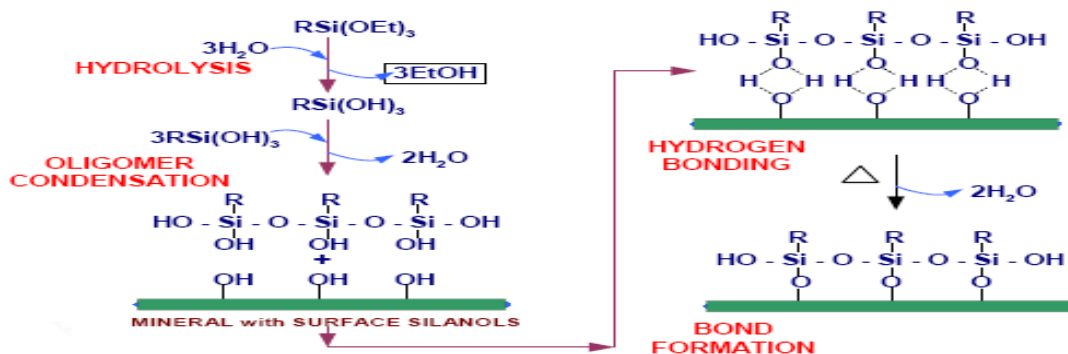
واکنش اصلاح سطحی، ابتدا سیلانول حاصل از آبکافت سیلان توسط پیوند هیدروژنی به هیدروکسیل‌های سطح سیلیکا نزدیک شده، با ادامه یافتن واکنش و خارج شدن آب، طبق شکل ۱ پیوند کووالانسی بین سیلیکا و سیلان برقرار می‌شود.

با توجه به شکل ۱ به صورت تئوری امکان تشکیل لایه سیلانی به صورت مونومری وجود دارد. اما در عمل تشکیل چندپارهای سیلانی به دلیل واکنش سیلان با خودش در سطح سیلیکا نیز امکان دارد [۱۱، ۱۰]. آمایش سطحی نانو سیلیکا با استفاده از عوامل پیونددهنده سیلانی توسط بسیاری از محققین گزارش شده است [۱۳، ۱۲]. در بسیاری از این مقالات در غلظت پایین از سیلان‌ها جهت آمایش سطحی استفاده گردیده است و منطق میزان سیلان مورد استفاده مشخص نشده است [۱۵، ۱۴]. گزارش ارائه شده توسط ونسانت نشان می‌دهد که غلظت پایین از عوامل اصلاح کننده سیلانی مانع از تشکیل لایه‌های شبکه‌ای الکوکی سیلان روی سطح سیلیکا می‌شود [۱۴]. همچنین میزان سیلان در غلظت بالا نیز استفاده شده که منجر به افزایش ضخامت لایه و اندازه ذرات می‌گردد [۱۶]. با توجه به بررسی‌های انجام شده تاثیر نقطه ایزو الکتریک بر میزان سیلان دار شدن ذرات مشاهده نشده است. در این تحقیق سیلان به مقدار استوکیومتری گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا و گروه‌های سیلانول اپوکسی سیلان استفاده شده است. همچنین به منظور بررسی اثر پتانسیل زتا ذره بر آمایش سطحی نانو سیلیکا، واکنش آبکافت سیلان در ۳ شرایط مختلف از pH گرفته شده (طبق جدول ۷) که در آن اثر شرایط مختلف pH و واکنش آبکافت بر میزان سیلان دار شدن بررسی گردید. در واقع هدف از این طراحی بررسی اثر تغییر pH آمایش و نقطه ایزوالکتریک سیلیکا و سیلان بر واکنش پذیری اپوکسی سیلان با سطح سیلیکا است. به دلیل وجود گروه اکسیران امکان باز شدن حلقه اپوکسی با حضور  $H^+$  و  $OH^-$  از طریق واکنش  $SN_2$  وجود دارد.

## ۱- مقدمه

نانو سیلیکا به عنوان یکی از مهم‌ترین ذرات معدنی به دلیل داشتن سختی نسبتا بالا و ضریب شکست پایین برای بهبود خواص مکانیکی نظیر مقاومت به ساییش، خراش و سختی پوشش‌های شفاف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲، ۱]. نانو ذرات سیلیکا به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی و قطبیت بالا و کشش سطحی زیاد، سازگاری و برهم‌کنش مناسبی با محیط‌های آلی ندارد. به این جهت سطح این ذرات به منظور بهبود برهم‌کنش‌های شیمیایی و فیزیکی با پلیمرهای آلی اصلاح می‌گردد [۳]. همچنین اصلاح سطحی باعث کاهش انرژی سطحی نانو ذرات و تمایل کمتر به ایجاد تجمعات در آنها می‌شود [۴]. از بین روش‌های موجود جهت اصلاح سطحی، اصلاح با مواد پیوند دهنده سیلانی<sup>۱</sup> مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۵، ۶]. انتخاب نوع سیلان بر اساس نوع و ساختار شبکه پلیمری و گروه‌های عاملی موجود در پلیمر انجام می‌گیرد [۷]. با انتخاب مناسب سیلان می‌توان سازگاری ذره را با شبکه پلیمری به هنگام پراکنش و فرآیند پخت بهبود داد. این افزایش برهم‌کنش می‌تواند باعث افزایش چسبندگی بین سطح سیلیکا و شبکه پلیمری گردد [۵]. به عبارت دیگر پیونددهنده‌های سیلانی طبیعت آبدوستی سطح اکسید معدنی را اصلاح کرده، قابلیت پخش ذرات را بهبود می‌بخشند [۸]. انتخاب سیلان با گروه‌های عاملی فعال و واکنش آن با شبکه پلیمری، سبب افزایش چگالی شبکه‌ای شدن بستر پلیمری و اساس تئوری شبکه بین فازی در پلیمرها خواهد شد [۹]. فرآیند اصلاح سطحی با سیلان شامل آبکافت و تراکم آن با خود و هیدروکسیل موجود در سطح است. فعالیت الکوکی سیلان‌ها با آبکافت شروع شده و نرخ آن به pH محیط واکنش، میزان آب محیط واکنش<sup>۲</sup> (، نوع گروه‌های عاملی آلی متصل به سیلان و نقطه ایزوالکتریک وابسته است. ترتیب واکنش پذیری گروه‌های الکوکی به صورت پروپوکسی > اتوکسی > متوکسی می‌باشد. همچنین واکنش پذیری سیلان‌ها بر اساس استخلاف روی زنجیر کربنی به صورت آلکیل > وینیل > متاکریلوکسی > مرکاپتو > اپوکسی > آمینو می‌باشد [۱۰]. در

- 1- Silane Coupling Agents
- 2- Hydrolysis Ratio



شکل ۱: واکنش سیلان با سطوح معدنی [۱۰].

در شکل ۴ شمای اتصال مونومری سیلان به سطح سیلیکا را نشان می‌دهد. در این نوع اتصال سیلان بعد از آبکافت به سطح سیلیکا نزدیک شده، با سطح سیلیکا متراکم می‌شود.

در شکل ۵ شمای اتصال چندپاری<sup>۲</sup> سیلان به سطح سیلیکا را نشان می‌دهد. در این نوع اتصال سیلان بعد از آبکافت با مولکول‌های خودش آبکافت می‌شود. سپس به سطح سیلیکا نزدیک و در سطح سیلیکا متراکم می‌شود.

با توجه به اینکه واکنش سیلان با خود و گروه‌های سطحی سیلیکا بسیار سریع است، امکان نشان دادن سیلان در سطح سیلیکا به صورت صد درصد مونومری و یا چندپاری وجود نداشته ولی می‌توان شرایط واکنش و ترتیب اضافه کردن سیلان به سیلیکا را طوری تغییر داد که اتصال سیلان به سطح سیلیکا به سمت مونومری شدن و یا لیگومری شدن هدایت شود.

در این تحقیق، هدف تهیه نانو سیلیکای اصلاح شده توسط گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان و بررسی اثر شیمی سطح ذرات بر رفتار پراکنش آن در یک رزین پلی یورتان می‌باشد. شرایط واکنش به جهت آبکافت سیلان و تراکم آن با سطح سیلیکا در محدوده کمتر و بیشتر از نقطه ایزوالکتریک تغییر داده شدند. سیلان دار شدن ذرات آمایش شده با اندازه‌گیری pH، چگالی، پتانسیل زتا و آنالیز عنصری بررسی گردیدند. همچنین خواص کاربردی ذرات با اندازه‌گیری کدورت آنها در حلال‌هایی با ضریب حلالیت هانسن متفاوت، خواص مکانیکی نظیر استحکام کششی، درصد ازدیاد طول، خواص مکانیکی دینامیک و سختی دندان‌های بررسی گردیدند [۱۹].

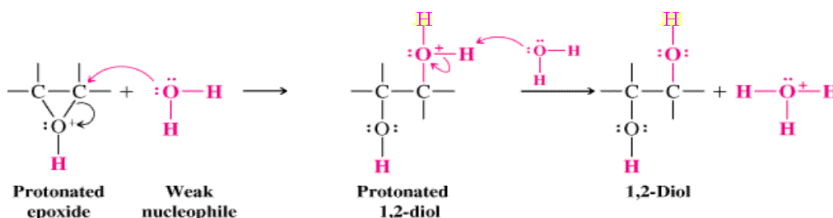
- 1- Nucleophil
- 2- Oligomeric

در شکل ۲ واکنش احتمالی اپوکسی با گروه‌های H<sup>+</sup> و یا به عبارتی واکنش باز شدن حلقه اپوکسی با سازوکار کاتالیست اسید نشان داده شده است.

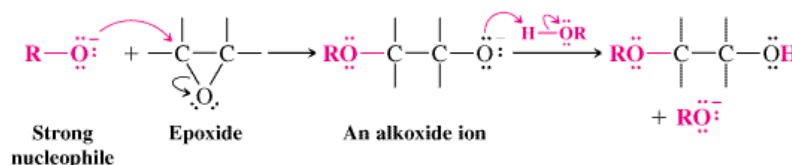
معمولا حمله پروتون اسیدی به اکسیژن اپوکسی صورت می‌گیرد و گروه قلیایی به صورت هسته دوستی به کربن حلقه اپوکسی حمله کرده، یک دی ال در حلقه باز شده به وجود می‌آید. در شکل ۳ واکنش باز شدن حلقه اپوکسی با سازوکار کاتالیزور قلیایی نیز نشان داده شده است. به عبارت دیگر کاتالیزور اسیدی از طریق حمله پروتون به اکسیژن اپوکسی اتفاق می‌افتد و در حالی که در کاتالیزور قلیایی حمله هسته دوست<sup>۱</sup> به کربن انتهایی اکسیران رخ می‌دهد.

pH اپوکسی سیلان و محلول آبی آن تقریبا نزدیک به نقطه ایزوالکتریک سیلان می‌باشد. (pH اپوکسی سیلان ۴٫۷ و محلول آن ۴٫۹ است) [۲] تنها واکنشی که با توجه به ساختار اپوکسی سیلان می‌تواند انجام شود علاوه بر آبکافت گروه‌های متوکسی، واکنش گروه اپوکسی در محیط آبی است که یک دی ال ممکن است تولید شود. همچنین آزمایش‌های انجام شده روی واکنش کاتالیزه شدن با HCl نشان داده است که بدون مرکز هسته‌دوست در سیستم هیبرید سیلان اپوکسی، باز شدن حلقه به ندرت مشاهده شده است. همچنین با حضور گروه‌های سیلانی در سطح ذرات، اسیدیته ذرات کاهش می‌یابد [۵].

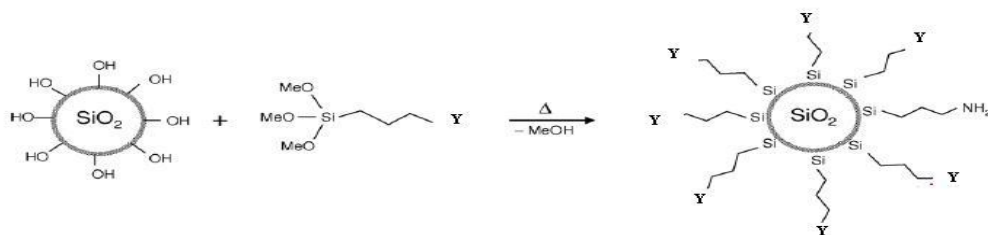
به طور کلی با توجه به شرایط واکنش سیلان با سیلیکا، سیلان به صورت‌های مختلفی (مونومری و لیگومری) می‌تواند به سطح سیلیکا متصل شود. در حالت لیگومری این حالتها عبارتند از ۱- آبکافت سیلان ۲- تراکم سیلان و تولید لیگومر ۳- اتصال به سطح سیلیکا در اثر پیوند هیدروژنی ۴- تراکم با سطح. در حالت اتصال مونومری ۱- آبکافت سیلان ۲- نزدیک شدن سیلان به سطح در اثر پیوند هیدروژنی ۳- تراکم سیلان با گروه‌های هیدروکسیل سطحی سیلیکا [۲].



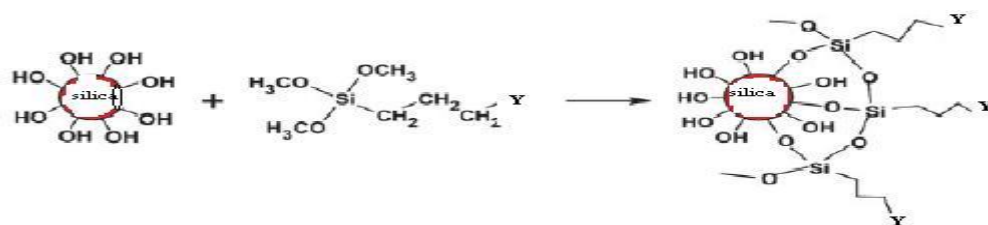
شکل ۲: شمای واکنش باز شدن حلقه اپوکسی با سازوکار کاتالیست اسیدی [۱۱].



شکل ۳: شمای واکنش باز شدن حلقه اپوکسی با سازوکار کاتالیست قلیایی [۱۱].



شکل ۴: شمای کلی اتصال سیلان به سطح سیلیکا به صورت مونومری.



شکل ۵: شمای کلی اتصال سیلان به سطح سیلیکا به صورت چندپاری.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

نانو سیلیکای آبدوست (اروزیل ۲۰۰) با مساحت سطح مخصوص  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$  و قطر ۱۲ نانومتر از شرکت دگوسا خریداری شد. مشخصات ذرات نانو سیلیکا در جدول ۱ آمده است. گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) به صورت محلول ۹۷٪ در اتانل از شرکت فلوکا (Fluka) خریداری شد. دیگر مواد شیمیایی نظیر اتانل، اسید هیدروکلریک و سود سوزآور از شرکت مرک تهیه شدند. رزین اکریلیک پلی ال با درصد هیدروکسیل (۱,۸ درصد) از شرکت تاک رزین (Tacrly 392H) ایران تهیه شد. سخت کننده ایزوسیانات با نام تجاری Desmodur N75 استفاده گردید.

جدول ۱: مشخصات ذرات نانو سیلیکا.

مشخصات	
۱۲	قطر ذره (نانومتر)
۲۰۰	مساحت سطح مخصوص (مترمربع بر گرم)
۲,۱۴۰,۵	چگالی ظاهری (گرم بر سانتی متر مکعب)
۴,۶	تعداد هیدروکسیل بر نانومتر مربع
۳,۷-۴,۷	pH (در پراکنش ۰,۴٪)

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- آمایش سطحی نانو سیلیکا

واکنش‌ها در یک بالن چهار دهانه مجهز به سیستم تقطیر برگشتی و حمام روغن انجام گردیدند. اجزای واکنش مطابق با مقادیر مولی سیلان و سیلیکا طبق رابطه ۱ [۱۱] و نسبت آبکافت ۳ (نسبت مول آب به مول سیلان) محاسبه شده است.

$$M = 3 * S_{\text{Si}} * m_{\text{Si}} * M_{\text{silane}} * \text{OH}_{\text{No}} * 10^{19} / \text{NA} \quad (1)$$

M: میزان سیلان به گرم،  $S_{\text{Si}}$ : مساحت سطح سیلیکا،  $m_{\text{Si}}$ : میزان سیلیکا به گرم،  $M_{\text{silane}}$ : جرم مولکولی سیلان،  $\text{OH}_{\text{No}}$ : تعداد گروه‌های هیدروکسیل به ازای هر نانومتر مربع، NA: عدد آووگادرو. مقادیر مواد جهت واکنش در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲: اجزای واکنش.

اجزای واکنش به گرم	
۴,۷	اپوکسی سیلان
۵	سیلیکا
۸۰,۵۴	اتانل خالص
۳,۲۲	آب

نسبت وزنی ۶,۶۹ به ۱ مخلوط شده و در دمای محیط پخت شده است. ضخامت فیلم خشک نهایی ۳۰ میکرون بوده است.

### ۲-۲-۲-۲- شناسایی ذرات

جهت بررسی شیمی سطح ذرات تعدادی آزمون بر روی نمونه به صورت پودر و جهت بررسی اثر اصلاح سطحی تعدادی آزمون بر روی فیلم پلی یورتان انجام گرفت. این آزمون‌ها شامل: pH ذرات در مخلوطی از اتانل و آب مطابق با استاندارد ISO-787-9، چگالی ظاهری با هیلوم پیکنومتر (Accutyc 1330 USA Micrometric)، طیفسنجی زیر قرمز جهت بررسی گروه‌های سطحی توسط دستگاه FT-IR Perkinelmer Spectrum one و آنالیز عنصری برای تعیین درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن مطابق با استاندارد ASTM D5291 توسط دستگاه FOSS-Herueus CHN-D-Rapid می‌باشند.

کدورت یا پایداری پراکنش ذرات در حلال‌های با ضریب حلالیت هانسن مختلف توسط دستگاه کدورت سنج HACH 2100 AN مطابق با استاندارد ASTM D4046 انجام شد. در جدول ۴ مشخصات حلال‌ها آمده است.

- 1- Spray Dryer
- 2- Pearl Mill
- 3- Zirconia-Yttria

به منظور بررسی اثر pH، نقطه ایزوالکتریک نانو سیلیکا و شرایط آبکافت سیلان که از عوامل تاثیرگذار می‌باشند، ۳ روش واکنش انتخاب گردید. این روش‌ها در جدول ۳ آمده است.

لازم به ذکر است در واکنش‌های B و C به ترتیب ۲ و ۳ میلی‌لیتر سود ۵۰٪ اضافه شده است (هدف تاثیر pH بر واکنش آبکافت سیلان می‌باشد).

جهت ایجاد پراکنش مناسب در حین واکنش، از یک هموژنایزر مکانیکی (IKA) با دور ۱۹۰۰۰ rpm به مدت ۳ ساعت برای همه نمونه‌ها استفاده شد. مدت زمان آبکافت ۱ ساعت و مدت زمان آبکافت ۲ ساعت برای تمام واکنش‌ها در نظر گرفته شد. بعد از واکنش، مخلوط سه مرتبه توسط اتانل شستشو شده و با سانتریفیوژ تحت دور ۵۰۰۰ rpm رسوب داده شدند. در انتها از یک خشک‌کن پاششی<sup>۱</sup> در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد برای خشک کردن ذرات استفاده شد.

جهت پخش ذرات در بستر رزینی ابتدا ذرات سیلیکای آمایش شده و آمایش نشده توسط فراصوت و هم‌زن مکانیکی در متوکسی پروپیل استات (MPA) پخش و سپس به پلی ال اضافه گردید. میزان سیلیکا برای همه نمونه‌ها ۴٪ وزنی بود. پخش ذرات در رزین توسط آسیاب دانه‌ای<sup>۲</sup> انجام گرفت. دانه‌ها از جنس زیرکونیا-ایتربا<sup>۳</sup> به قطر ۰,۵ میلی‌متر بوده است.

جهت تهیه فیلم پلی یورتان، با توجه به میزان پلی ال در رزین اکریلیک و میزان ایزوسیانات در جزء سخت کننده، جزء A با B به

جدول ۳: اجزا و ترتیب اضافه کردن مواد واکنش.

شماره نمونه	اجزا قبل از واکنش	pH قبل از واکنش	جزء افزوده جهت واکنش	pH به هنگام واکنش	pH نهایی (آبکافت)
A-EP	آب+اتانل+سیلیکا+اسید	۱-۲	سیلان	۲-۳	۲-۳
B-EP	آب+اتانل+سیلیکا+اسید	۱-۲	سیلان	۲-۳	۴-۶
C-EP	آب+اتانل+سیلیکا+اسید	۱-۲	سیلان	۲-۳	۷-۸

جدول ۴: پارامترهای حلالیت هانسن حلال‌های به کار رفته (MPa<sup>0.5</sup>).

حلال	عامل قطبیت (γ <sup>p</sup> )	عامل غیر قطبیت (γ <sup>d</sup> )	عامل هیدروژنی (γ <sup>H</sup> )
۲- پروپانول	۶,۱	۱۵,۸	۱۶,۴
متیل اتیل کتون	۹	۱۶	۵,۱

سطحی و پروتونه شدن آنها، دارای خاصیت اسیدی می باشد (pH) آروزیل ۲۰۰ در محدوده ۳٫۷-۴٫۷ می باشد). سطح ذرات بعد از آمایش به دلیل واکنش گروه های سیلانول سیلان با گروه های هیدروکسیل سطحی سیلیکا، از تعدد گروه های هیدروکسیل کاسته و pH ذرات آمایش شده به pH اولیه سیلان نزدیک تر باشد حضور سیلان در سطح بیشتر به نظر می رسد.

چگالی ذرات با دستگاه هلیوم پیکنومتر اندازه گیری و مشاهده گردید که چگالی ذرات آمایش شده نسبت به ذرات آمایش نشده کاهش یافته است (چگالی نمونه آمایش نشده ۲٫۱۴۰۵ گرم بر سانتی متر مکعب است). با توجه به تغییرات pH ذرات در اثر آمایش می توان گفت به دلیل حضور گروه های سیلانی در سطح و کمتر بودن چگالی لایه های سیلانی از ذرات سیلیکا انتظار می رود که چگالی ذرات کاهش پیدا کند. میزان افت بیشتر چگالی ذرات را می توان به حضور بیشتر لایه های سیلانی در سطح سیلیکا دانست.

به دلیل قرار گرفتن لایه سیلانی در سطح سیلیکا، ذرات حجیم تر شده، در نتیجه جرم واحد حجم ذرات آمایش شده کاهش می یابد. اعداد مربوط به چگالی نمونه های C, B, A به ترتیب ۲٫۰۸۹، ۲٫۰۹۳، ۲٫۰۸۱۳ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد (این اندازه گیری ها با سه بار تکرار و میانگین آنها گزارش شده است). این مشاهدات در تایید pH ذره B که از همه نمونه ها بالاتر بوده، می باشد. بالاتر بودن pH و کمتر بودن چگالی نمونه B می تواند نشان دهنده افزایش میزان سیلان روی سطح ذره باشد (کاهش چگالی ذرات به دلیل قرار گرفتن گروه های سیلانی در سطح ذرات می باشد). بررسی بیشتر در این زمینه با بررسی طیف IR نمونه ها صورت گرفت. در اشکال ۶ و ۷ طیف های FT-IR نمونه اصلاح شده (B) و اصلاح نشده آمده است. محدوده پیک جذبی گروه های عاملی در جدول ۵ آمده است.

جدول ۵: پیک جذبی مربوط به گروه های عاملی مختلف.

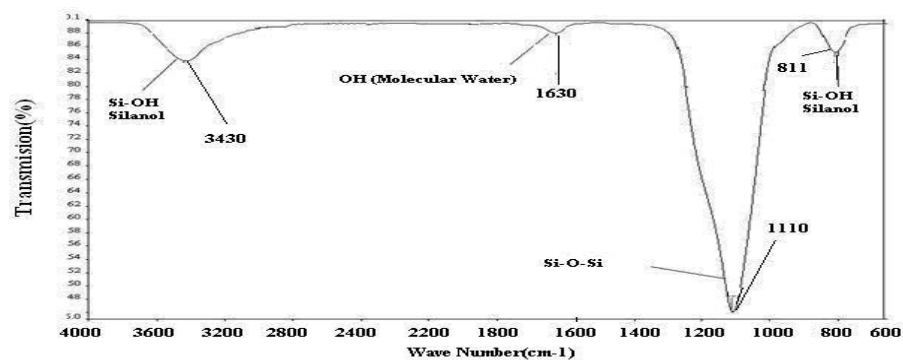
گروه های عاملی	طول موج (cm <sup>-1</sup> )	شدت
Si-OH	۱۰۲۰-۱۰۴۰	ضعیف-متوسط
O-H (molecular water)	۱۶۰۰-۱۶۳۰	متوسط قوی
Si-O-Si	۱۰۱۰-۱۱۹۰	خیلی قوی
-CH <sub>2</sub> -	۲۸۵۰-۲۹۴۵	متوسط
گروه اپوکسی (اکسیران)	۹۰۷	متوسط (ارتعاشی)
متیلن متصل به اپوکسی	۲۹۴۴	متوسط
Si-CH <sub>2</sub> -	۶۷۰-۷۶۰	متوسط
	۱۱۷۵-۱۲۵۰	ضعیف

پتانسیل زتای ذرات با غلظت ۰٫۰۳٪ در ۲۰ میلی لیتر از مخلوط آب و اتانل (pH=۷) توسط دستگاه Zeta Sizer Malvern 3000 HS اندازه گیری شد. سختی دندانهای میکرو توسط سختی سنج Buchholz Indentation مطابق با استاندارد DIN53153 اندازه گیری گردید. استحکام کششی و درصد افزایش طول و مدول پوشش ها توسط دستگاه کشش Test machine Zwick مطابق با استاندارد EN ISO 527-1 اندازه گیری شد. بررسی دمای انتقال شیشه ای و مدول ذخیره نانوپوشش ها با دستگاه DMTA مدل Tritec2000 در حالت کششی در فرکانس یک هرتز و شیب حرارتی ۵ °C/min و محدوده دمایی ۲۵ الی ۱۲۰ درجه سانتی گراد طبق استاندارد ASTM-E1640 انجام گرفت.

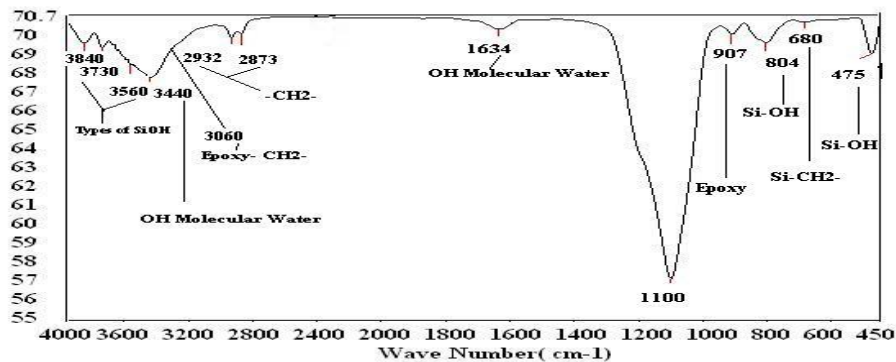
### ۳- نتایج و بحث

در شرایط واکنش A-EP، B-EP و C-EP اسید به مخلوط واکنش آب، الکل و سیلیکا که تحت برش RPM ۱۹۰۰۰ قرار داشته اضافه شده و pH واکنش به ۲-۱ تغییر یافت. این شرایط زیر نقطه ایزوالکتریک سیلیکا قرار دارد. سپس سیلان سیستم اضافه شده و واکنش آبکافت در مجاورت H<sup>+</sup> انجام شده است. در این شرایط امکان باز شدن حلقه اکسیران مطابق شکل ۲ در اثر حمله یون H<sup>+</sup> به اکسیژن حلقه اپوکسی (تحت واکنش استخلافی هسته دوستی SN<sub>2</sub>) و تشکیل دی ال وجود خواهد داشت. در این شرایط از pH واکنش پذیری سیلان و سیلانول بالا می باشد. همچنین امکان جهت گیری گروه های هیدروکسیل ناشی از باز شدن حلقه اپوکسی به سمت سیلیکا وجود دارد. در شرایط واکنش B-EP با اضافه کردن ۲ میلی لیتر سود ۵۰٪، شرایط آبکافت به pH ۴-۶ افزایش یافت. در شرایط واکنش C-EP با افزودن ۳ میلی لیتر سود ۵۰٪، شرایط آبکافت به pH ۷-۸ افزایش یافت. جهت بررسی میزان تغییر شیمی سطحی ذرات، pH آنها اندازه گیری شده است. سیلیکای اصلاح نشده دارای pH سطحی ۴٫۱ می باشد. pH نمونه های اصلاح شده بالاتر از pH نمونه آمایش نشده است. قلیایی شدن سطح ذرات اصلاح شده به دلیل واکنش گروه های سیلانول سطحی سیلیکا با سیلان و حضور گروه های اپوکسی و کاهش گروه های هیدروکسیل سطحی در سطح ذرات است. همچنین ذرات آمایش شده با اپوکسی سیلان به دلیل واکنش با گروه های اسیدی سطح سیلیکا، انتظار می رود pH ذرات آمایش شده از حالت اسیدی برای ذرات اصلاح نشده (Un-T) بسمت اسیدی بودن کمتر هدایت شود. در واقع هرچه سیلان اپوکسی در سطح سیلیکا بیشتر متصل شود، اسیدیته سطح کاهش می یابد.

با بررسی pH ذرات اصلاح شده می توان مشاهده کرد که تمام ذرات اصلاح شده دارای اسیدیته کمتری نسبت به ذره آمایش نشده هستند با توجه به نتایج بدست آمده، pH نمونه های C, B, A به ترتیب ۵٫۴، ۶٫۱ و ۵٫۷ می باشند و نمونه B از همه نمونه ها قلیایی تر است. به عبارت دیگر ذره آمایش نشده به دلیل وجود گروه های هیدروکسیل



شکل ۶: طیف FT-IR سیلیکای اصلاح نشده.



شکل ۷: طیف FT-IR نمونه B.

بررسی پیک مربوط به سیلیکای اصلاح شده با اپوکسی سیلان می‌توان گفت طیف مربوط به ناحیه  $2945-2840 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های متیلن موجود در اپوکسی سیلان بوده که با گروه‌های متیلن اپوکسی سیلان مشترک است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $950-900 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های اکسیران اپوکسی می‌باشد. پیک‌های مربوط به ناحیه  $1340-1250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های اتری متصل به اپوکسی بوده که با پیک مربوط به Si-O هم‌پوشانی دارد. همه این مشاهدات واکنش شیمیایی مولکول سیلان روی سطح سیلیکا را نشان می‌دهد. جدول ۶ آنالیز CHN نمونه‌های آمایش شده و آمایش نشده را نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده بالاترین درصد عناصر آلی در نمونه B می‌باشند. درصد عناصر نمونه اصلاح نشده کمتر از ۰٫۱ گزارش شده است که در محدوده دقت دستگاه قرار می‌گیرد. با توجه به میزان سیلان مورد استفاده در واکنش (بصورت استوکیومتری) و مقادیر مربوط به آنالیز عنصری، میزان واکنش روی سطح هر ذره قابل پیشگویی است. نتایج نشان می‌دهد که درصد واکنش بین ۵۶٫۲۴ تا ۶۲٫۳ درصد متغیر است که بالاترین درصد مربوط به نمونه B و

پیک کششی قوی در ناحیه  $1190-1010 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه Si-O-Si برای نمونه آمایش شده و نشده است. که نشان می‌دهد در اثر فرآیند آمایش ساختار اصلی سیلیکا تغییری ننموده است. پیک مشاهده شده در محدوده  $850-800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های سیلانول بوده که در هر دو نمونه اصلاح شده و اصلاح نشده قابل مشاهده است. دلیل این امر این است که بعد از واکنش اصلاح سطحی، برخی از گروه‌های سیلانول (سیلانول ایزوله و دوتایی) در سطح سیلیکا به صورت واکنش نکرده باقی مانده‌اند. طیف موجود در محدوده  $700-670 \text{ cm}^{-1}$  و  $1259-1170 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های Si-C بوده که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. پهن تر بودن پیک در محدوده  $1250-1170 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳ نسبت به شکل ۲، به دلیل هم‌پوشانی پیک Si-O-Si و Si-C در این محدوده است. پیک مشاهده شده در محدوده  $1630-1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مولکول‌های آبی است که به صورت فیزیکی در سطح سیلیکا قرار گرفته‌اند. در طیف FT-IR نمونه B یک پیک جذبی در  $2920 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به حضور گروه‌های متیلن در سطح سیلیکا می‌باشد. همچنین با

است که در این استاندارد مشاهده و بررسی قدرت پراکنش با مشاهده انتشار نور سفید ورودی در فاز بالایی (رسوب نکرده) صورت می‌گیرد که بر اساس تئوری هانسن استوار است. هرچه عدد NTU طی زمان بیشتر باشد نشان‌دهنده انتشار نور بیشتر و بیانگر پایداری بهتر پراکنش خواهد بود که خود به معنی عدم رسوب ذرات در ته لوله آزمایش است. لذا تمام فاکتورهای نظیر اختلاف دانسیته، شعاع ذره و گرانیوی محیط به طور طبیعی در این آزمایش دخالت دارند ولیکن آنچه که مسلم است شیمی سطح بر روی برهم کنش ذرات در حلال بسیار تاثیرگذار خواهد بود چرا که برای ذرات آمایش شده و سیلیکای اولیه محدوده چگالی‌ها و گرانیوی سوسپانسیون بسیار به هم نزدیک است.

نتایج مربوط به کدورت‌سنجی نمونه‌ها در حلال‌های ۲-پروپانل و متیل اتیل کتون در شکل ۴ آمده است. با توجه به نمودارها می‌توان گفت تغییرات NTU کمتر و یا افت شیب پایین‌تر نشان‌دهنده این است که پراکنش ذره در حلال مورد نظر پایداری بیشتری دارد. با توجه به شکل ۸، نمونه اصلاح نشده، بالاترین پراکنش را در حلال متیل اتیل کتون نسبت به دیگر نمونه‌ها دارا است. با توجه به جدول ۷، متیل اتیل کتون دارای ضریب حلالیت هیدروژنی ( $\gamma^H$ ) پایین‌تر و ضریب حلالیت قطبی ( $\gamma^P$ ) بالاتری نسبت به ۲-پروپانل است. پراکنش بهتر ذرات اصلاح نشده در متیل اتیل کتون به این علت است که سطح سیلیکای اصلاح نشده قطبی‌تر بوده و برهم کنش آن با حلال با قطبیت بالاتر بیشتر است.

پایداری پراکنش تمام ذرات اصلاح شده در ۲-پروپانل در مقایسه با نمونه اصلاح نشده بیشتر می‌باشد. این نتایج به این معنی است که شیمی سطح ذرات اصلاح شده به وضوح تغییر کرده است. با توجه به نتایج به دست آمده از پایداری نمونه‌ها در ۲-پروپانل، نمونه B دارای بهترین پایداری پراکنش در مقایسه با دیگر نمونه‌ها می‌باشد. با بررسی  $\gamma^H$  و  $\gamma^P$  حلال ۲-پروپانل مشاهده می‌گردد که این حلال دارای  $\gamma^H$  بالاتر و  $\gamma^P$  کمتری از متیل اتیل کتون است. از این نتایج می‌توان این‌گونه استنباط کرد که گروه‌های اپوکسی موجود در سطح نمونه‌های اصلاح شده می‌توانند با حلال‌هایی با  $\gamma^H$  بالاتر برهم کنش بهتری داشته باشند. توجیه افزایش برهم‌کنش نمونه B با حلال ۲-پروپانل با افزایش گروه سیلان روی سطح و به تبع آن حضور بیشتر گروه‌های اپوکسی می‌تواند صورت گیرد. نمونه اصلاح نشده به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی برهم کنش آن در آب (با پارامتر پراکنش صفر) [۱۸] بیشتر از حلال‌های الکلی می‌باشد. زیرا ذرات اصلاح نشده کاملاً قطبی بوده و در حلال‌های الکلی علاوه بر ضریب پیوند هیدروژنی، پارامتر پراکنش نیز وجود داشته و ذرات با ماهیت قطبی متوسط پراکنش و پایداری پراکنش بهتری در این محیط دارند. نتیجه این آزمون با مشاهدات آزمون FT-IR، چگالی، pH و نتایج آنالیز عنصری این نمونه نیز تطابق خوبی دارد.

کمترین آن به نمونه A اختصاص دارد که در تایید با نتایج مربوط به pH و چگالی می‌باشد. همچنین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که به دلیل ممانعت فضایی در واکنش سیلان با سطح، تمام گروه‌های هیدروکسیل سطح در واکنش شرکت نمی‌کنند. حضور گروه‌های Si-OH باقی‌مانده روی سطح در آزمون FT-IR نیز حاکی از عدم واکنش کامل سیلان با سطح است. به هر صورت شرایط واکنش در روش B که در آن حضور بیشتر اپوکسی سیلان در سطح به دست آمد، با شرایط آب‌کافت و تراکم سیلان در pH به کارگرفته شده قابل توجیه است.

جدول ۶: آنالیز عنصری و درصد واکنش نمونه‌ها.

درصد واکنش سیلان با سطح	نمونه		درصد جرمی عناصر
	هیدروژن	کربن	
۵۸،۶۲	۲،۷	۱۴،۶	A
۶۶،۲۴	۲،۸	۱۶،۵	B
۶۲،۶۳	۲،۸	۱۵،۶	C
≈	۰/۵≤	۰/۵≤	Un-T (اصلاح نشده)

جهت بررسی شیمی سطح ذرات آمایش شده و مقایسه آنها با نمونه آمایش نشده، رفتار پراکنش این ذرات در دو حلال با ضریب حلالیت هانسن مختلف بررسی شد. این حلال‌ها، طبق جدول ۷ دارای ضریب هیدروژنی ( $\gamma^H$ ) و ضریب قطبیت ( $\gamma^P$ ) متفاوت و ضریب غیرقطبی ( $\gamma^D$ ) مشابه هستند. نرخ رسوب هر نمونه یا کدورت نمونه‌ها در هر یک از حلال‌ها با دستگاه کدورت‌سنج بررسی شد. کدورت ذره وابسته به اندازه ذره، شکل ذره و غلظت آن در واحد حجم است. به هنگام بررسی کدورت نمونه‌ها، غلظت ذرات ثابت در نظر گرفته شده است. نرخ رسوب ذرات در حلال وابسته به چگالی ذرات، شیمی سطح ذرات و برهم کنش سطحی ذرات با مولکول‌های حلال می‌باشد. اگر ذره‌ای با شیمی سطح مشخص دارای برهم کنش مناسب با حلال باشد، در آن صورت نرخ رسوب ذره در آن حلال کم است و بنابراین عدد NTU<sup>۱</sup> آن بالاتر خواهد بود. به عبارت دیگر سازگاری سطح ذرات با حلال مانع نزدیک شدن ذرات به هم شده و زمان رسوب افزایش می‌یابد.

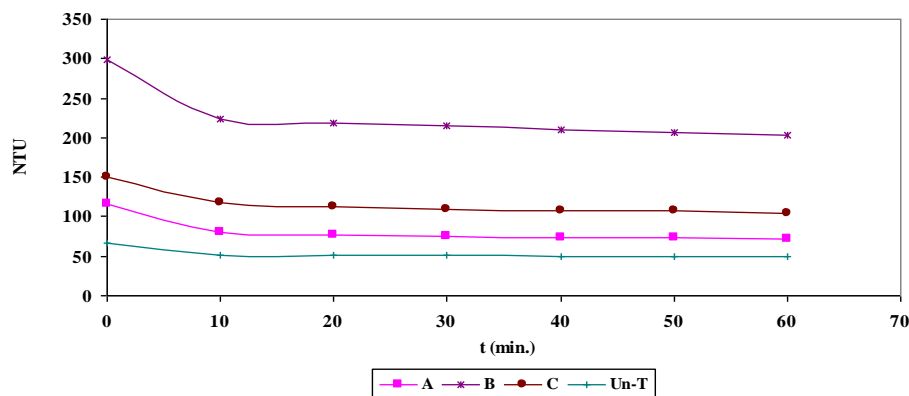
جدول ۷: ضریب‌های حلالیت دو حلال مورد استفاده.

پارامتر هانسن	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
۲- پروپانول	۱۵،۸	۶،۱	۱۶،۴
متیل اتیل کتون	۱۶	۹	۵،۱

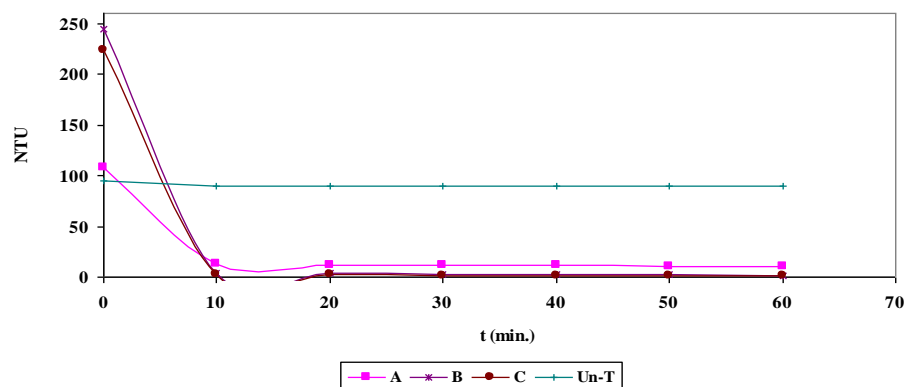
کدورت یا پایداری پراکنش ذرات در حلال‌های با ضریب حلالیت مختلف مطابق با استاندارد ASTM D4046 انجام شد. لازم به ذکر

1- Nephelometric Turbidity Unit





الف: تغییر کدورت نمونه‌های آمایش شده و آمایش نشده در حلال ۲-پروپانول



ب: تغییر کدورت نمونه‌های آمایش شده و آمایش نشده در حلال متیل اتیل کتون

شکل ۸: کدورت نمونه‌های آمایش شده (A، B و C) و آمایش نشده (Un-T) در حلال‌های ۲-پروپانول (الف) و متیل اتیل کتون (ب).

pH نقطه ایزوالکتریک سیلیکای اصلاح نشده ۲-۳ می‌باشد و منفی بودن پتانسیل زتای سیلیکای اصلاح نشده در  $\text{pH} = 7$  که بالای نقطه ایزوالکتریک سیلیکا می‌باشد منطقی است. ذرات آمایش شده در شرایط اندازه‌گیری پتانسیل زتا در این تحقیق دارای عدد پتانسیل زتای کمتری نسبت به نمونه آمایش نشده می‌باشند. این به دلیل غیرقطبی‌تر شدن نمونه‌های آمایش شده نسبت به نمونه آمایش نشده و میل به یونیزاسیون کمتر آنها می‌باشد. این نتیجه بیان می‌کند نقطه ایزو الکتریک تمام نمونه‌های اصلاح شده بالاتر از ۷ می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که ذرات نسبت به نمونه آمایش نشده اسیدیته کمتری دارند. بالاتر رفتن نقطه ایزو الکتریک ذرات آمایش شده نسبت به نمونه آمایش نشده در تایید با میزان درصد سیلان و میزان pH نمونه‌ها است. چنین پدیده‌ای به دلیل ننگ داشتن محیط واکنش سیلان با سیلیکا در شرایط نزدیک به نقطه ایزوالکتریک سیلان و بالای نقطه ایزوالکتریک سیلیکا بوده که نتیجه آن واکنش بیشتر سیلان با سیلیکا است (نقطه ایزو الکتریک اپوکسی سیلان حدود ۴٫۷ می‌باشد). به عبارت دیگر می‌توان گفت واکنش

اندازه‌گیری پتانسیل الکتروستاتیک در سیستم‌های کلئیدی قابل استفاده می‌باشد. این اندازه‌گیری در شناسایی بار سطحی ذره مناسب است. پدیده الکتروستاتیک می‌تواند در تماس سطح جامد با یک محیط قطبی مشاهده شود. زیرا در این حالت یک لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک جامد-مایع به وجود می‌آید. به پتانسیل در سطح، پتانسیل الکتروستاتیک یا پتانسیل زتا گفته می‌شود. بار سطحی ذرات آمایش شده و آمایش نشده با اندازه‌گیری پتانسیل زتا سوسپانسیون ۰٫۱۵ درصد وزنی از نمونه‌ها در pH های ۲، ۷ و ۹ اندازه‌گیری شد. در جدول ۸ اعداد پتانسیل زتای ذرات آمایش شده و آمایش نشده آمده است.

جدول ۸: پتانسیل زتای ذرات در pH های مختلف.

پتانسیل زتا	۲	۷	۹
Un-T	۶٫۶	-۴٫۶	-۶٫۵
A	۳٫۳	-۲٫۱	-۴٫۸
B	۵٫۱	-۳٫۸	-۵٫۷
C	۴٫۲	-۲٫۹	-۵٫۱

استحکام کششی فیلم‌های پلی‌یورتان حاوی نانو ذرات بررسی شدند. انتظار می‌رود نمونه با میزان شبکه‌ای شدن بالاتر دارای استحکام کشش بالاتر و افزایش طول در نقطه پارگی کمتری باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول ۱۰، می‌توان مشاهده کرد که نمونه‌های با درصد آمایش بالاتر دارای استحکام بیشتر و میزان افزایش طول در نقطه تسلیم کمتر و همچنین مدول بالاتری می‌باشند. با مقایسه این نتایج نمونه B دارای بالاترین استحکام کششی، بالاترین مدول و کمترین کشیدگی در نقطه تسلیم و پارگی است. این نتایج در تایید با نتایج مربوط به سختی دندان‌های نمونه‌ها است. نکته جالب اینکه اختلاف بین مدول الاستیک نمونه پلی‌یورتان فاقد هرگونه ذره ای با نمونه پلی‌یورتان حاوی سیلیکای اصلاح نشده (UN-T) در جدول ۱۰ تفاوت زیادی نشان نمی‌دهد که می‌تواند ناشی از برهم‌کنش پایین این سیلیکا با پلی‌یورتان باشد. درحالی‌که با افزایش گروه اپوکسی ناشی از اصلاح ذرات، مدول الاستیک به طور محسوسی افزایش یافته است که بالاترین آن که حدود دو برابر مدول نمونه سیلیکای اصلاح نشده و پلی‌یورتان است که به نمونه B مربوط می‌شود. این نتیجه را می‌توان به برهم‌کنش گروه‌های سطحی سیلیکا در نمونه B با ماتریس پلیمری ارتباط داد.

با توجه به نتایج جدول ۱۰، نمونه با میزان آمایش بالاتر دارای خواص مکانیکی بالاتری بوده است. علت آن برهم‌کنش بین گروه‌های اپوکسی در سطح سیلیکای اصلاح شده و ماتریس پلی‌یورتان است. بنابراین بر اساس مشاهده‌ها این جدول، افت افزایش طول در نقطه تسلیم منطقی می‌باشد. لازم به ذکر است که افت افزایش طول در نقطه تسلیم برای نمونه پلی‌یورتان حاوی سیلیکای آمایش نشده کمتر از نمونه پلی‌یورتان تنها است. درحالی که این مقدار برای نمونه B و C و A به ترتیب ۰،۹۵ و ۰،۹۶ و ۱،۱۳ درصد می‌باشد. این افت طول با روند تغییرات درصد آمایش ذرات قابل توجیه است.

برای بررسی بیشتر رفتار مکانیکی نمونه‌ها و ارتباط آن با شیمی سطح ذرات،  $T_g$  و مدول ذخیره به همراه تانژانت دلتا توسط آزمون DMTA بدست آمدند و نتایج در اشکال ۶ و ۵ و جدول ۱۱ گزارش شده است. برهم‌کنش مناسب تر بین ذره و بستر پلیمری منجر به افزایش الاستیسیته و افزایش مدول ذخیره می‌گردد. در شکل ۵ مشاهده می‌شود که نمونه‌هایی که مقادیر مدول بالاتری دارند (نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده) برهم‌کنش مناسبی بین ذرات و پلیمر وجود دارد و چسبندگی فصل مشترک در آنها مستحکم‌تر است [۲۰]. لازم به ذکر است حضور نانو ذرات اصلاح نشده در بستر پلی‌یورتان به دلیل چگالی اتمی بالا در سطح و ممانعت فضایی سبب کاهش گرمای واکنش می‌شود. این کاهش می‌تواند سبب افت خواص مکانیکی بستر به دلیل ناقص بودن واکنش شود.

اتصال اپوکسی سیلان به سطح سیلیکا در pH‌های نزدیک به نقطه ایزوالتریک سیلان بهترین نتیجه را خواهد داد.

با توجه به کاربرد لاک پلی‌یورتان در سیستم‌های پوششی رویه و بررسی مقاومت سطحی آن، سختی دندان‌های در مقیاس میکرو نمونه لاک‌های پلی‌یورتان طبق استاندارد DIN 53153 بررسی شد. انتظار می‌رود نمونه با میزان شبکه‌ای شدن بالاتر و پراکنش بهتر ذرات دارای سختی بالاتری باشد. در جدول ۹ نتایج مربوط به سختی دندان‌های نمونه‌ها آمده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود نمونه B دارای بالاترین سختی است. با توجه به بالاتر بودن میزان سیلان و میزان گروه‌های اپوکسی این نمونه در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، می‌توان اینگونه استنباط کرد که گروه‌های اپوکسی و سیلانول در سطح سیلیکا با عامل شبکه پلیمری برهم‌کنش نشان داده و سبب افزایش استحکام فصل مشترک ذره و ماتریس پلیمری شده است. این برهم‌کنش‌ها سختی دندان‌های نمونه‌های C و A نیز بعد از نمونه B بوده که با مقایسه نتایج مربوط به سایر آزمون‌ها همخوانی خوبی دارد.

جدول ۹: سختی دندان‌های نمونه‌های پلی‌یورتان.

نمونه	طول دندان (mm)	عمق دندان (µm)	سختی مقاومت به دندان دار شدن (Buchholz)
PU-A	۱،۶	۲۱	۶۳
PU-B	۱،۲	۱۲	۸۳
PU-C	۱،۵	۱۸	۶۷
Un-T	۱،۷	۲۴	۵۹

گرچه نتایج این آزمون با روش‌های دیگری مثل سختی ویکرز و سختی نانو نیز می‌توانند مورد مقایسه بیشتر قرار گیرند (این نتایج در این مقاله آورده نشده است) تا رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها بطور کامل‌تری بررسی گردند، ولی می‌توان از نتایج جدول ۹ چنین استنباط کرد که رفتار نمونه‌ها در مقیاس آزمون سختی با روش Buchholz رفتاری پلاستیک است. از کم تر بودن عمق دندان نسبت به سایر نمونه‌ها می‌توان تحلیل کرد که نمونه B علی‌رغم اینکه سیلان بیشتری بر روی خود دارد و برهم‌کنش بالاتری با بستر پلی‌یورتان از آن انتظار می‌رود. برهم‌کنش بین ذرات اصلاح شده حاوی اپوکسی سیلان با بستر پلی‌یورتان بصورت فیزیکی و شیمیایی می‌تواند باشد. در برهم‌کنش شیمیایی امکان باز شدن حلقه به روش هسته‌دوستی و حمله گروه ایزو سیانات به حلقه اپوکسی وجود دارد. رفتار الاستیک این نمونه به دلیل عمق نفوذ دندان کمتر در آن قابل پیشبینی است. کمترین سختی و بیشترین عمق دندان به نمونه آمایش نشده مربوط است و می‌توان انتظار داشت رفتار نمونه اصلاح نشده با پلاستیسیته بیشتری همراه باشد. به منظور بررسی بیشتر رفتار مکانیکی نمونه‌ها

جدول ۱۰: داده‌های آزمون کشش در نمونه‌های مختلف.

نمونه	نیرو در نقطه تسلیم (MPa)	نیرو در پارگی (MPa)	افزایش طول در نقطه تسلیم (%)	درصد افزایش طول در نقطه پارگی (%)	مدول (کرنش/تنش) (MPa)
A+PU	۳۲,۵	۳۱,۸	۱,۱۳	۱,۴۸	۲۸,۱۴
B+PU	۴۰,۳	۳۹,۱	۰,۹۵	۱,۲۳	۴۱,۱۵
C+PU	۳۷,۱	۳۶,۸	۰,۹۶	۱,۳۵	۳۸,۳۳
Un-T+PU	۲۹,۱۹	۲۵,۹۳	۱,۲۲	۱,۸۳	۲۳,۹۲
PU	۲۸	۲۰,۲	۱,۲۷	۲,۸۴	۲۲,۱۳

واکنش پلی‌ال با ایزوسیانات می‌شود. بنابراین با افزایش سیلیکا و به دنبال آن ممانعت فضایی آن باعث کاهش چگالی شبکه‌ای شدن و در نتیجه کاهش مدول ذخیره می‌شود.

با حضور ذرات با آمایش‌های مختلف مقادیر  $T_g$  به ترتیب به ۴۶,۸ و ۶۰ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای نمونه‌های A, B و C افزایش یافته‌اند. دلیل این امر همانگونه که قبلاً اشاره شد به افزایش برهم‌کنش بین ذرات و بستر پلی‌یورتان مربوط می‌شود. در این آزمون نیز نمونه B که دارای بالاترین میزان سیلان بر روی سطح خود می‌باشد از بیشترین  $T_g$  و بالاترین میزان شبکه‌ای عرضی برخوردار است. علیرغم وجود ۴ درصد سیلیکا در بستر پلیمری با اعمال نیرو به علت بر روی هم لغزیدن ذرات در هنگامی که برهم‌کنش کمی با بستر پلیمری وجود دارد مدول فیلم پلی‌یورتان حاوی ذره آمایش نشده چندان متاثر نخواهد شد. بنابراین بهترین توجیه برای اختلاف اعداد مدول در جدول ۱۲ برای نمونه‌های A, B, C و پلی‌یورتان، اتصال مستحکم در فصل مشترک ذرات و بستر است. قابل ذکر است تفاوت بین دمای انتقال شیشه‌ای PU-Un Filled و PU+Un-T در جدول ۱۱ در تایید این مطلب است.

جدول ۱۱: نتایج مربوط به  $T_g$  و میزان شبکه‌ای شدن نمونه پلی‌یورتان‌ها.

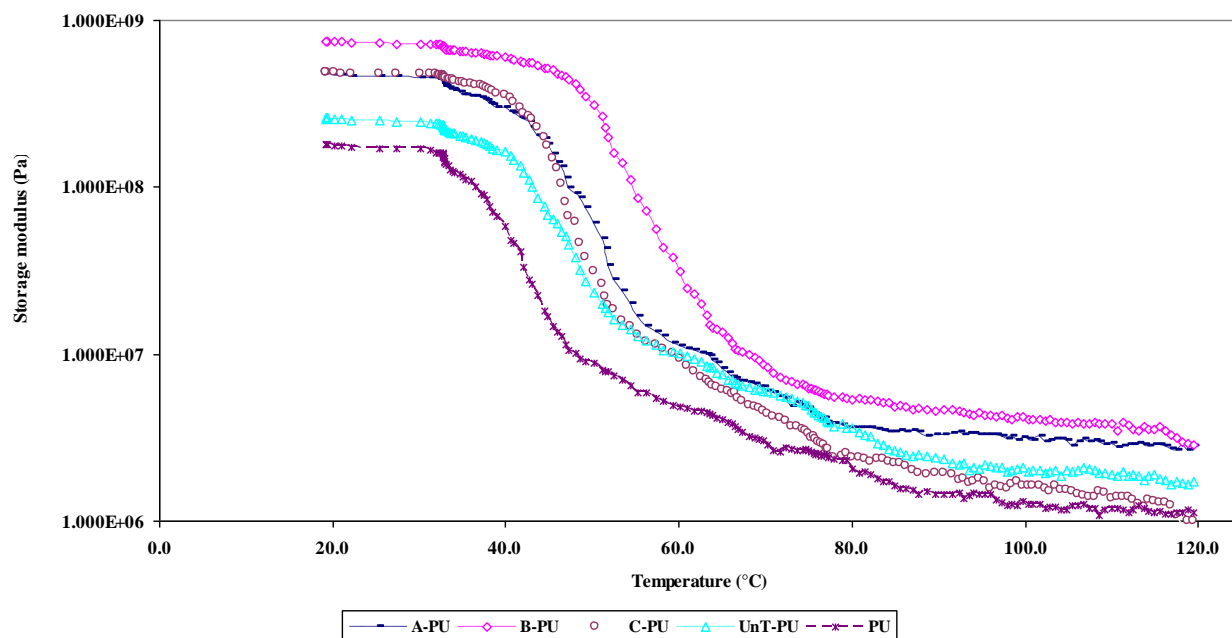
نمونه	$T_g(^{\circ}C)$	میزان شبکه‌ای شدن ( $mol/cm^3$ )
A+PU	۴۶,۸	۱۵۷
B+PU	۶۵	۲۱۰,۹
C+PU	۶۰	۱۷۰,۳
Un-T + PU	۵۶,۴	۱۴۵
PU-Un Filled	۵۵,۱	۱۱۳

با توجه به شکل ۹، مشاهده می‌شود که نمونه‌های آمایش شده بطور سیستماتیک دارای مدول ذخیره بالاتری در ناحیه شیشه‌ای (قبل از افت مدول و رسیدن به ناحیه بی‌شکل) می‌باشند حتی مدول این نمونه‌ها در ناحیه بی‌شکل نیز از مدول پلی‌یورتان و سیلیکای اصلاح نشده بیشتر است. این بدین معناست که با افزایش درصد سیلان روی سطح به واسطه تغییر شیمی ذره و امکان برهم‌کنش بیشتر با بستر پلیمری خواص مکانیکی سیستم افزایش یافته است. با مقایسه مقادیر مربوط به مدول نمونه‌های اصلاح شده می‌توان مشاهده کرد که نمونه B دارای مقدار مدول بالاتری از نمونه‌های A و C است. همچنین  $T_g$  و میزان شبکه‌ای شدن نمونه فیلم‌ها در جدول ۱۱ آمده است. میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم با توجه به رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۲۱]. میزان مدول ذخیره  $E'$  در ناحیه لاستیکی (بعد از  $T_g$ ) مشخصه‌ای برای میزان چگالی شبکه‌ای شدن فیلم می‌باشد. افزایش در مقدار  $E'$  در ناحیه لاستیکی نشان‌دهنده افزایش چگالی شبکه‌ای شدن می‌باشد.

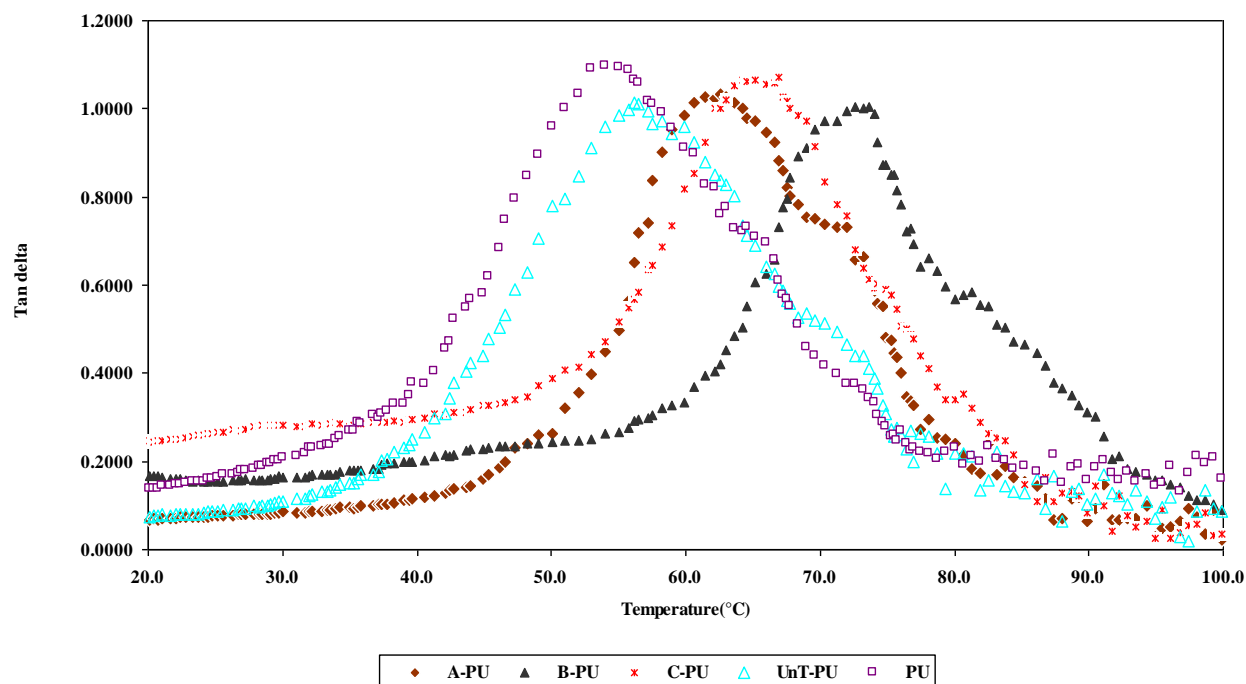
$$V_e = E' / 3R \quad (2)$$

در این رابطه T درجه حرارت بر حسب کلوین و R ثابت گازها است.

فیلم پلی‌یورتان به همراه سیلیکای آمایش نشده و بدون سیلیکا به ترتیب دارای دمای انتقال شیشه‌ای ۵۶,۴ و ۵۵,۱ درجه سانتی‌گراد بوده که اختلاف آن ناچیز می‌باشد. این نتیجه را این‌گونه می‌توان تحلیل کرد که ذرات اصلاح نشده به دلیل میل به تجمع و تشکیل کلوخه به دلیل سازگاری کم آن با بستر رزینی، برهم‌کنش آن با رزین کم و میل به لغزیدن ذرات بروی یکدیگر در دمای انتقال شیشه‌ای زیاد می‌باشد. همچنین با افزودن سیلیکا جذب پلی‌ال در سطح ذرات زیادتر شده و پلی‌ال‌ها به راحتی نمی‌توانند با جزء سخت‌کننده (ایزوسیانات) واکنش کنند. زیرا اثر ممانعت فضایی ذرات سیلیکا مانع



شکل ۹: تغییرات مدول ذخیره نمونه‌ها در برابر دما.



شکل ۱۰: تغییرات  $\tan \delta$  نمونه پلی‌یورتان‌ها در برابر دما.

تحرك کمتر در فصل مشترک و افزایش خواص فیزیکی- مکانیکی را سبب می‌گردد. لذا بالا رفتن  $T_g$  نیز از این تئوری پیروی می‌کند. در غیر این صورت طبق تئوری Slippage هنگامی که سطح ذرات با بستر پلیمری سازگاری مناسب نداشته باشد، ذرات از بستر رزینی دور شده

همان‌گونه که نشان داده شد، تغییر خواص مکانیکی در اثر اتصال بهتر ذره آمایش شده با بستر پلیمری کاملاً قابل مشاهده است. ارتباط بهتر ذرات بدلیل وجود گروه‌های عاملی اپوکسی با رزین پلی‌یورتان باعث ایجاد فصل مشترک مستحکم‌تر خواهد شد که به دنبال آن

pH سطح، چگالی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان گروه سیلان بر روی سطح تا ۶۶,۲۴ درصد گزارش شد. پتانسیل زتای ذرات نیز با حضور سیلان به اعداد مثبت تری میل می‌نماید که دلیل آن واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطحی با اپوکسی سیلان می‌باشد. نتایج آزمون کدورت نیز نشان داد که ذرات طبیعت غیر قطبی تری گرفته‌اند. اصلاح سطحی ذرات با اپوکسی سیلان باعث افزایش استحکام فیلم پلی‌یورتان و بهبود سختی آن شده است. این امر به واسطه برهم‌کنش فیزیکی و شیمیایی ذرات اصلاح شده با بستر پلیمری است. افزایش  $T_g$  و مدول ذخیره نمونه‌های فیلم پلی‌یورتان با سیلیکاهای اصلاح شده نسبت به نمونه فیلم پلی‌یورتان حاوی ذرات آمایش نشده نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین ذرات و بستر پلیمری می‌باشد.

و به راحتی بر روی هم می‌لغزند. در حالتی که شیمی سطح ذرات سازگار با بستر رزینی باشد، سازگاری بین ذرات و بستر رزینی مانع از جدا شدن ذرات از رزین شده و از روی هم لغزیدن آنها جلوگیری می‌نماید. هدف عمده آمایش ذرات آبدوست نیز به همین سبب است [۲۱].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق شرایط pH واکنش اپوکسی سیلان با سیلیکا مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده گردید که تنظیم pH بر روی میزان واکنش اپوکسی سیلان بسیار موثر است. در شرایطی که pH واکنش در محدوده نقطه ایزوالکتریک سیلان و بالای نقطه ایزوالکتریک سیلیکا باشد، میزان حضور سیلان به صورت جذب شیمیایی بالاتر خواهد بود. خواص ذرات اصلاح شده توسط آزمون‌های کدورت‌سنجی،

#### ۵- مراجع

1. W. O. Roberts, Edited by H. E. Bergna, Colloidal Silica, Fundamentals and applications, CRC Taylor & Francis, 2006. Chapter 23, 267.
2. Y. Sun, Z. Zhang, C. P. Wong, Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications. *J. Colloid Interface Sci.* 292(2005), 436-444.
3. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, H. Yang, L. Wu, Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites. *J. Colloid Interface Sci.* 281(2005), 339-350.
4. A. C. Miller, J. C. Berg, Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix. *Composites Part A.* 34(2003), 327-332.
5. Z. X. Jiang, L. H. Meng, Y. D. Huang, L. Liu, C. Lu, Influence of coupling agent chain lengths on interfacial performances of polyacrylacetylene resin and silica glass composites. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 4338-4343.
6. M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, Effect of particle size on surface modification of silica nonoparticles by using silane coupling agents and their dispersion stability in methylethylketone. *J. Colloid Interface Sci.* 307(2007), 418-424.
7. G. Chen, S. Zhou, G. Gu, L. Wu, Modification of colloidal silica on the mechanical properties of acrylic based polyurethane/silica composites. *Colloids Surf. A.* 296(2007), 29-36.
8. J. Bapiste, H. Ridaoui, H. Balard, H. Barthel, T. Gottschalk, Evolution of the surface polar character of pyrogenic silica, with their grafting ratios by dimethylchlorosilane, studied by microcalorimetry. *J. Colloid Interface Sci.* 325(2008), 101-106.
9. Y. Wing Mai, Z. Zhen Yu, Polymer nano composites. Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 2006.
10. M. Xanthos, Functional filler for plastics, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2005.
11. M. Ettlinger, T. Ladwig, A. Weise, Surface modified fumed silicas for modern coatings. *Prog. Org. Coat.* 4(2000), 34-31.
12. M. I. Mrkoci, Influence of silica surface characteristics on elastomer reinforcement, MSc. Thesis, University Kingston, Ontario Canada, January, 2001.
13. H. Ridaoui, J. Baptiste, H. Balard, H. Kellou, B. Hamdi, Silane modified silica and their behaviors in water: Influence of grafting ratio and temperature. *Colloids Surf. A.* 330(2008), 80-85.
14. G. Socrates, Infrared and raman characteristic group frequencies: Table and charts, Third Edition. John Wiley & Sons Ltd, 2001.
15. S. Kang, S. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, J. Kim. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. *Polym.* 42(2001), 879-887.
16. E. P. Plueddman, Silane coupling agents, Dow Corning midland, Michigan Plenum press, New York, 1982.
17. M. Alkan, G. Tekin, H. Namli, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 84(2005), 75-83.
18. C. M. Hansen, Hansen solubility parameters. A user hand book. CRC Press LLC, 2000.
19. K. N. Pham, D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil, Surface modification for stability of nano-sizes silica colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 315(2007), 123-127.
20. D. Wang, X. Ming Xie, Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization, Polymer communication. *Polym.* 47(2006), 7859-7863.
21. Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas. Organic coating: science and Technology, Wiley, 1999.